

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351828

(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

C04B 35/46

C04B 35/49

(21)Application number : 2001-074810

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

(72)Inventor : NAITO MASAHIRO
MOTOKI TOMOO
SANO HARUNOBU

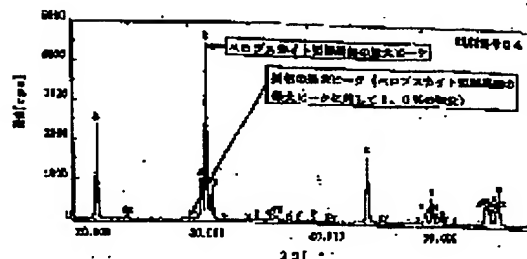
(30)Priority

Priority number : 2000106906 Priority date : 07.04.2000 Priority country : JP

(54) NON-REDUCING DIELECTRIC CERAMIC AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-reducing dielectric ceramic which hardly varies in characteristics, deteriorates less in insulation resistance and dielectric loss even if it undergoes baking in a neutral or reducing atmosphere, and is excellent in reliability both in a high-temperature load life test and in a moisture-resistant load test even if a ceramic capacitor is reduced in thickness so as to be decreased in size and improved in capacity and a laminated ceramic capacitor.

SOLUTION: A non-reducing dielectric ceramic includes contains a perovskite crystalline phase as a main component, containing composite oxides, and when the non-reducing dielectric ceramic is represented by a formula, $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)\text{m}(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$, a, b, c, m, w, x, y, and z are so set as to meet a certain range of value, respectively. On an X-ray diffraction chart using CuK α -rays, the maximum peak intensity of a dissimilar crystalline phase amounts to 5% or less of that of the perovskite crystalline phase appearing at $2\theta=25$ to 35° .

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3470703

[Date of registration]

12.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-351828
(P2001-351828A)

(43) 公開日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	4 G 0 3 1
	3 6 1		3 6 1 5 E 0 0 1
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	C
35/49		35/49	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-74810 (P2001-74810)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001. 3. 15)

(31) 優先権主張番号 特願2000-106906 (P2000-106906)

(32) 優先日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006231
株式会社村田製作所
京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 内藤 正浩
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 元木 智雄
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 佐野 晴信
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

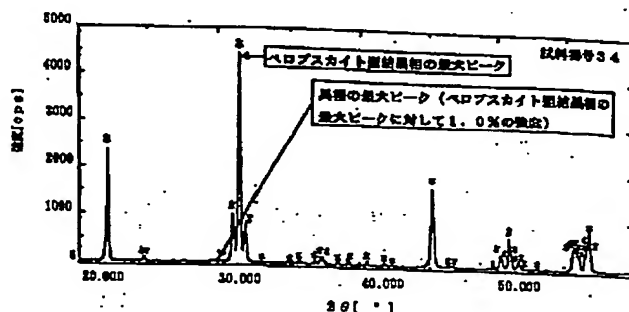
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非還元性誘電体セラミック及びそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 中性または還元性雰囲気中で焼成しても特性のばらつきが少なく、絶縁抵抗や誘電体損失の劣化が少なく、また、小型で大容量の積層セラミックコンデンサを得るために素子の厚みを薄くした場合にも、高温負荷寿命試験における信頼性に優れ、さらに耐湿負荷試験における信頼性にも優れた非還元性誘電体セラミック、及びそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 非還元性誘電体セラミックは、 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aB_{ab}Mg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ と表わしたとき、 a 、 b 、 c 、 m 、 w 、 x 、 y 、 z の各値が、一定範囲を満足するペロブスカイト型結晶相を主成分として、複合酸化物を含有し、 $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折チャートにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現われるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対し、異相の最大ピークの強度が5%以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式を $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ と表わしたとき、 a 、 b 、 c 、 m 、 w 、 x 、 y 、 z の各値が、

$$0 \leq a < 0.5$$

$$0 \leq b < 0.5$$

$$0 \leq c < 0.05$$

$$0 \leq a+b+c < 0.5$$

$$0.98 \leq m < 1.03$$

$$0 \leq w < 0.6$$

$$0 \leq x < 0.05$$

$$0 \leq y < 0.05$$

$$0 \leq z < 0.3$$

$$0 \leq x+y \leq 0.05$$

$$0 \leq w+x+y+z < 0.6$$

を満足するペロブスカイト型結晶相を主成分とする非還元性誘電体セラミックであって、

(Si, T) $O_2-MO-XO$ (但し、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MOはMnOまたはNiOの中から選ばれる少なくとも1種、また、XOはBaO、SrO、CaO及びMgOの中から選ばれる少なくとも1種)、または (Si, T) $O_2-(Mn, M)O-AI_2O_3$ (但し、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MはNi、Ba、Sr、Ca及びMgの中から選ばれる少なくとも1種) の中から選ばれる少なくとも1種の複合酸化物を含有し、CuK α 線を用いたX線回折チャートにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現われるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、異相 (但し、異相とは、前記ペロブスカイト型結晶相以外の成分からなる全ての結晶相をいう。) の最大ピークの強度が5%以下であることを特徴とする、非還元性誘電体セラミック。

【請求項2】 前記複合酸化物 (Si, T) $O_2-MO-XO$ は、 $\alpha(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2-\beta(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O-\gamma XO$ (但し、 α 、 β 、 γ はモル%、また、XOはBaO、SrO、CaO及びMgOの中から選ばれる少なくとも1種) で表わしたとき、

$$0 \leq \mu < 0.5, 0 \leq \nu < 0.7, 0 \leq \xi \leq 1.0, 0 \leq \mu + \nu \leq 0.7$$

を満足し、かつ、それぞれの成分を頂点とする三元組成図の

$$A(\alpha=25.0, \beta=75.0, \gamma=0),$$

$$B(\alpha=100.0, \beta=0, \gamma=0),$$

$$C(\alpha=20.0, \beta=0, \gamma=80.0),$$

$$D(\alpha=5.0, \beta=15.0, \gamma=80.0)$$

で示されるA、B、C、Dの各点を結ぶ直線で囲まれた領域 (但し、点B、Cを結ぶ直線を除く各線上を含む。) にあることを特徴とする、請求項1記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項3】 前記複合酸化物 (Si, T) $O_2-(M$

$n, M)O-AI_2O_3$ は、 $\alpha(Si_{1-\mu}T_\mu)O_2-\beta(Mn_{1-\nu}M_\nu)O-\gamma AI_2O_3$ (但し、 α 、 β 、 γ はモル%、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、また、MはNi、Ba、Sr、Ca及びMgの中から選ばれる少なくとも1種) で表わしたとき、

$$0 \leq \mu < 0.5, 0 \leq \nu < 0.5$$

を満足し、かつ、それぞれの成分を頂点とする三元組成図の

$$A(\alpha=80.0, \beta=20.0, \gamma=0),$$

$$B(\alpha=10.0, \beta=90.0, \gamma=0),$$

$$C(\alpha=10.0, \beta=20.0, \gamma=70.0),$$

$$D(\alpha=30.0, \beta=0, \gamma=70.0),$$

$$E(\alpha=80.0, \beta=0, \gamma=20.0)$$

で示されるA、B、C、D、Eの各点を結ぶ直線で囲まれた領域 (但し、点A、B、及び点D、Eを結ぶ直線を除く各線上を含む。) にあることを特徴とする、請求項1記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項4】 複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が請求項1～3のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミックで構成され、前記内部電極が卑金属を主成分として構成されていることを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極と、該外部電極表面に形成されたメッキ層とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が請求項1～3のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミックで構成され、前記内部電極が卑金属を主成分として構成されていることを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 前記卑金属は、Ni、Ni合金、CuまたはCu合金のいずれかであることを特徴とする、請求項4または5のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非還元性誘電体セラミック及びそれを用いた積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 安価な卑金属のNi (ニッケル) やCu (銅) 等を内部電極材料に使用し、酸素分圧の低い中性または還元性の雰囲気中で焼成してもセラミックが半導体化せず、優れた誘電特性を示す誘電体セラミック材料として、例えば、特開昭60-131708号公報、特開昭63-126117号公報、特開平5-9073号公報、特開平5-217426号公報、特開平10-330163号公報、特開平10-335169号公報等

で、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_m(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ 系の誘電体セラミック材料が提案されている。

【0003】これらの誘電体セラミック材料を使用することにより、還元性雰囲気中で焼成しても半導体化しない誘電体セラミックを得ることができ、また、内部電極にNiやCu等の卑金属を使用した積層セラミックコンデンサの製造が可能になった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開昭60-131708号公報及び特開昭63-126117号公報に開示されている非還元性誘電体セラミックは、主成分である $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_m(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ で表わされるセラミックを得るために、素原料である、炭酸カルシウム(CaCO_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、二酸化チタン(TiO_2)及び二酸化ジルコニウム(ZrO_2)と、上記主成分に対する副成分原料である二酸化マンガン(MnO_2)、及び鉱化剤である二酸化珪素(SiO_2)等とを同時に仮焼していた。そのため、仮焼後の原料粉末は、X線回折において、主結晶相であるペロブスカイト型結晶相のピーク以外に、異相のピークが存在する仮焼済み原料粉末となっていた。したがって、これらの仮焼済み原料粉末を用いて、還元性雰囲気中で焼成して得られた誘電体セラミックにおいても、主結晶相であるペロブスカイト型結晶相以外の成分からなる結晶相(異相)が残存する。そのため、小型大容量の積層セラミックコンデンサを製造するために素子の厚みを薄くすると、この異相の高温における抵抗が低いため、高温負荷寿命試験における信頼性が悪くなる原因になっていた。

【0005】また、特開昭63-126117号公報、特開平5-9073号公報、特開平5-217426号公報、特開平10-330163号公報に開示されている非還元性誘電体セラミックは、添加ガラス成分にLi(リチウム)またはB(ホウ素)を含有していた。この場合、LiやBは高温で揮発し易く、炉内の温度や雰囲気が不均一であると、LiやBが揮発する量と時期がばらつくため、コンデンサの静電容量を始めとする諸特性のばらつきが多くなるという問題点を有していた。

【0006】一方、例えば、特開平10-335169号公報に開示されている非還元性誘電体セラミックは、 $[(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m[(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_2]$ で表わされる主成分と、Mn酸化物、Al酸化物及び $[(\text{Ba}_z\text{Ca}_{1-z})\text{O}]_v\text{SiO}_2$ で表わされる副成分からなっていた。この場合は、焼成時に揮発する成分を含有しないため、特性のばらつきが少なく、また、高温負荷寿命試験における信頼性も向上した。しかしながら、上記の非還元性誘電体セラミックは、高温負荷寿命試験における絶縁抵抗の劣化については改善がなされているものの、耐湿負荷試験での絶縁抵抗の劣化についてはあまり改善されていなかった。

【0007】特に、最近、積層セラミックコンデンサに対する小型大容量化の要求により、誘電体セラミック層の薄層化と並行して、信頼性に対する市場要求がより厳しくなっている。そのため、信頼性に優れ、薄層化に対応した誘電体セラミック材料の要求が高まり、高温・高湿下での信頼性に優れた小型大容量の積層セラミックコンデンサを提供する必要が生じてきた。

【0008】そこで、本発明の目的は、中性または還元性雰囲気中で焼成しても特性のばらつきが少なく、絶縁抵抗や誘電体損失の劣化が少なく、また、小型で大容量の積層セラミックコンデンサを得るために素子の厚みを薄くした場合にも、高温負荷寿命試験における信頼性に優れ、さらに耐湿負荷試験における信頼性にも優れた非還元性誘電体セラミック、及びそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の請求項1は、非還元性誘電体セラミックは、組成式を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ と表わしたとき、 a, b, c, m, w, x, y, z の各値が、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 、 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ を満足するペロブスカイト型結晶相を主成分とする非還元性誘電体セラミックであって、 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2\text{—MO—XO}$ (但し、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MOはMnOまたはNiOの中から選ばれる少なくとも1種、また、XOはBaO、SrO、CaO及びMgOの中から選ばれる少なくとも1種)、または $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2\text{—(Mn, M)O—Al}_2\text{O}_3$ (但し、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MはNi、Ba、Sr、Ca及びMgの中から選ばれる少なくとも1種)の中から選ばれる少なくとも1種の複合酸化物を含有し、CuK α 線を用いたX線回折チャートにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現われるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、異相(但し、異相とは、前記ペロブスカイト型結晶相以外の成分からなる全ての結晶相をいう。)の最大ピークの強度が5%以下であることを特徴とする。

【0010】また、請求項2において、前記複合酸化物 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2\text{—MO—XO}$ は、 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_{\mu}\text{Zr}_{\nu})\text{O}_2\text{—}\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_{\xi})\text{O—}\gamma\text{XO}$ (但し、 α, β, γ はモル%、また、XOはBaO、SrO、CaO及びMgOの中から選ばれる少なくとも1種)で表わしたとき、 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.7$ 、 $0 \leq \xi \leq 1.0$ 、 $0 \leq \mu + \nu \leq 0.7$ を満足し、かつ、それぞれの成分を頂点とする三元組成図のA($\alpha = 25.0$ 、 $\beta = 75.0$ 、 $\gamma = 0$)、B($\alpha = 100$ 、

0、 $\beta=0$ 、 $\gamma=0$ ）、C ($\alpha=20$ 、0、 $\beta=0$ 、 $\gamma=80$ 、0)、D ($\alpha=5$ 、0、 $\beta=15$ 、0、 $\gamma=80$ 、0)で示されるA、B、C、Dの各点を結ぶ直線で囲まれた領域(但し、点B、Cを結ぶ直線を除く各線上を含む。)にあることを特徴とする。

【0011】また、請求項3において、前記複合酸化物($\text{Si}_1\text{T}\text{O}_2-\text{Mn}_1\text{M}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$)は、 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{T}_\mu)\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{M}_\nu)\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (但し、 α 、 β 、 γ はモル%、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、また、MはNi、Ba、Sr、Ca及びMgの中から選ばれる少なくとも1種)で表わしたとき、 $0\leq\mu<0.5$ 、 $0\leq\nu<0.5$ を満足し、かつ、それぞれの成分を頂点とする三元組成図のA($\alpha=80$ 、0、 $\beta=20$ 、0、 $\gamma=0$)、B($\alpha=10$ 、0、 $\beta=90$ 、0、 $\gamma=0$)、C($\alpha=10$ 、0、 $\beta=20$ 、0、 $\gamma=70$ 、0)、D($\alpha=30$ 、0、 $\beta=0$ 、 $\gamma=70$ 、0)、E($\alpha=80$ 、0、 $\beta=0$ 、 $\gamma=20$ 、0)で示されるA、B、C、D、Eの各点を結ぶ直線で囲まれた領域(但し、点A、B、及び点D、Eを結ぶ直線を除く各線上を含む。)にあることを特徴とする。

【0012】また、請求項4において、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が請求項1～3のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミックで構成され、前記内部電極が卑金属を主成分として構成されていることを特徴とする。

【0013】また、請求項5において、複数の誘電体セ

ラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極と、該外部電極表面に形成されたメッキ層とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が請求項1～3のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミックで構成され、前記内部電極が卑金属を主成分として構成されていることを特徴とする。

【0014】また、請求項6において、前記卑金属は、Ni、Ni合金、CuまたはCu合金のいずれかであることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例にもとづき説明する。

【0016】(実施例1)始めに、非還元性誘電体セラミックの主成分及びこれに添加する複合酸化物の素原料として、純度99%以上の CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 NiO 、 HfO_2 及び SiO_2 を準備した。

【0017】次に、これらの原料粉末を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_k(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ の式において、 a 、 b 、 c 、 w 、 x 、 y 、 z が表1、2の値となるように、また、 k の値が表3、4の値となるように秤量して、仮焼前の主成分原料を得た。なお、表3、4の試料番号は表1、2の試料番号と対応しており、表中、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0018】

【表1】

試料 番号	主成分組成								複合酸化物組成						
	$(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Mg}_z)(\text{Zr}_{1-m}\text{Ti}_m\text{Mn}_n\text{Ni}_n\text{Hf}_n)\text{O}_3$								$\alpha(\text{Si}_{1-\alpha-\beta-\gamma}\text{Ti}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\mu}\text{Ni}_\mu)\text{O}-\gamma\text{CaO}$						
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν	ξ	
*1	0.50	0	0	0.10	0.02	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*2	0.01	0.50	0	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*3	0.01	0	0.05	0.01	0.02	0.02	0.01	1.02	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*4	0.01	0	0	0.60	0.02	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*5	0.37	0.10	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*6	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.97	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*7	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	1.03	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*8	0.01	0	0	0.01	0.05	0	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*9	0.01	0	0	0.01	0	0.05	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*10	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.30	1.02	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*11	0.01	0	0	0.01	0.04	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*12	0.01	0	0	0.55	0.02	0.02	0.01	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*13	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	1.02	L1系ガラス						
*14	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	1.02	L1-B系ガラス						
*15	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	1.01	36.4	54.5	9.1	0.02	0	0.20	
*16	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.99	33.3	66.7	0	0.02	0.10	0.20	
*17	0.30	0.10	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
*18	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	19.7	0.3	80.0	0.02	0.10	0.20	
*19	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	5.0	15.0	80.0	0.02	0.10	0.20	
*20	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	45.4	6.2	48.4	0.02	0.10	0.20	
21	0.01	0	0	0.37	0.02	0.02	0.02	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
22	0.30	0	0	0.30	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
23	0.24	0.16	0	0	0.02	0.02	0.01	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
24	0.31	0	0	0	0	0	0	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
25	0.45	0	0	0.30	0.02	0.02	0.02	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
26	0.30	0.10	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
27	0.01	0	0	0.37	0.04	0.01	0.01	1.02	36.4	54.5	9.1	0	0	0.20	
28	0.01	0	0	0.01	0.01	0.04	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
29	0.01	0	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
30	0	0.45	0	0.45	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	

【0019】

【表2】

試料 番号	主成分組成								複合酸化物組成						
	$(\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Mg}_z)(\text{Zr}_{1-m}\text{Ti}_m\text{Mn}_n\text{Ni}_n\text{Hf}_n)\text{O}_3$								$\alpha(\text{Si}_{1-\alpha-\beta-\gamma}\text{Ti}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\mu}\text{Ni}_\mu)\text{O}-\gamma\text{CaO}$						
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν	ξ	
31	0.01	0	0	0.20	0.01	0.02	0.11	0.98	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
32	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20	
33	0.01	0	0	0.01	0	0	0.02	1.00	25.0	75.0	0	0.02	0.10	0.20	
34	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	60.0	40.0	0	0.02	0.10	0.20	
35	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	99.7	0.3	0	0.02	0.10	0.20	
36	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	19.7	0.3	80.0	0.02	0.10	0.20	
37	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	5.0	15.0	80.0	0.02	0.10	0.20	
38	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	45.4	6.2	48.4	0.02	0.10	0.20	
39	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	42.9	57.1	0	0.02	0.10	0.20	
40	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	33.3	33.3	33.4	0.02	0.10	0.20	
41	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	12.0	8.0	80.0	0.02	0.10	0.20	
42	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	9.4	28.2	62.4	0.02	0.10	0.20	
43	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.40	0.10	0.20	
44	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.50	
45	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	1.00	
46	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.99	33.3	66.7	0	0.02	0.10	0.20	
47	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	25.0	50.0	25.0	0.02	0.10	0.20	
48	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	25.0	50.0	25.0	0.04	0.10	0.30	
49	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	22.2	65.6	22.2	0.02	0.10	0.20	
50	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	29.9	46.7	23.4	0.02	0.10	0.20	
51	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	24.5	75.5	0	0.02	0.10	0.20	
52	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	16.5	3.0	80.5	0.02	0.10	0.20	
53	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	4.5	15.5	80.0	0.02	0.10	0.20	
54	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.02	36.4	54.5	9.1	0.50	0.10	0.20	
55	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.70	0.20	
56	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.30	0.50	0.20	

【0020】

【表3】

試料 番号	主成分組成 (Ca _{1-x-y-z} Sr _a Ba _b Mg _c)(Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃		
	k	粉碎後仮焼前の平均粒径(μm)	仮焼温度(℃)
*1	1.00	0.4	1200
*2	1.00	0.4	1200
*3	1.00	0.4	1200
*4	0.97	0.5	1200
*5	1.00	0.4	1200
*6	0.97	0.3	1200
*7	0.97	0.4	1200
*8	1.00	0.4	1200
*9	1.00	0.4	1200
*10	1.00	0.4	1300
*11	1.00	0.5	1200
*12	0.97	0.5	1200
*13	1.01	0.4	1300
*14	1.01	0.4	1300
*15	1.01	0.5	950
*16	0.98	0.8	950
*17	1.00	0.6	1200
*18	0.98	0.4	1000
*19	1.00	1.0	1100
*20	0.96	0.8	950
21	0.97	0.3	1200
22	1.00	0.5	1200
23	0.99	0.4	1200
24	0.99	0.5	1100
25	0.99	0.5	1200
26	1.00	0.4	1200
27	1.00	0.5	1100
28	1.00	0.4	1250
29	1.00	0.4	1250
30	1.00	0.4	1200

【0021】

【表4】

試料 番号	主成分組成 (Ca _{1-x-y-z} Sr _a Ba _b Mg _c)(Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃		
	k	粉碎後仮焼前の平均粒径(μm)	仮焼温度(℃)
31	0.98	0.4	1200
32	0.99	0.3	1300
33	1.00	0.3	1300
34	1.00	0.3	1300
35	1.00	0.4	1250
36	1.00	0.4	1250
37	1.00	0.5	1200
38	1.00	0.5	1300
39	1.00	0.3	1300
40	1.00	0.3	1300
41	0.97	0.5	1100
42	0.97	0.4	1200
43	1.00	0.3	1300
44	1.00	0.3	1300
45	1.00	0.3	1300
46	0.99	0.3	1200
47	0.98	0.3	1200
48	0.98	0.3	1200
49	0.98	0.3	1200
50	0.97	0.5	1000
51	1.00	0.4	1200
52	1.00	0.4	1150
53	1.00	0.5	1100
54	1.01	0.4	1200
55	0.97	0.4	1150
56	0.99	0.5	1200

【0022】その後、上記の仮焼前の主成分原料をボールミルで湿式混合、微粉碎した後、乾燥させた。このときの主成分原料粉末の平均粒径を表3、4に示す。

【0023】次に、この仮焼前の主成分原料を、空気中にて表3、4に示す温度で2時間保持して仮焼し、仮焼

済みの主成分原料を得た。

【0024】この仮焼済みの主成分原料に対し、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃、MgCO₃を(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O₃の式において、mが表1、2の値にな

るように秤量し、さらに、表1、表2に示す複合酸化物を所定量添加して混合した。但し、比較例となる試料番号13、14には、上記複合酸化物の代わりに、Li（リチウム）系ガラスとLi-B（リチウム-ホウ素）系ガラスをそれぞれ所定量添加して混合した。

【0025】なお、表1、2に示す複合酸化物は、あらかじめ、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MnCO_3 、 NiO 及び CaCO_3 を $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_{\mu}\text{Zr}_{\nu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_{\xi})\text{O}-\gamma\text{CaO}$ （但し、 α 、 β 、 γ はモル%）の式において、 α 、 β 、 γ 、 μ 、 ν 及び ξ が表1、表2に示す値となるように、秤量、混合、仮焼し、その後、この複合酸化物の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎して得たものである。

【0026】次に、この原料粉末にポリビニルブチラル系バインダー及びエタノールなどの有機溶剤を加えてボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを調製した。

【0027】そして、このセラミックスラリーをドクターブレード法により、シート成形し、これをカットして

厚み $12\mu\text{m}$ の矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【0028】その後、上記セラミックグリーンシート上にNiを主体とする導電ペーストを印刷し、積層セラミックコンデンサの内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。

【0029】次に、導電ペースト層を形成したセラミックグリーンシートを、導電ペーストが引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、セラミックグリーンシート積層体を得た。

【0030】この積層体を、空気または N_2 雰囲気中にて $240\sim 350^\circ\text{C}$ の温度に加熱してバインダーを燃焼させた後、 $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において表5、6に示す温度で焼成し、セラミック焼結体を得た。なお、表5、6の試料番号は表1、2の試料番号と対応しており、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0031】

【表5】

試料番号	焼成温度(℃)	誘電損失(%)	比誘電率	比抵抗(Ωcm)	TC(ppm/℃)	高湿負荷平均寿命(hr)	耐湿負荷試験における不良数(個)	異相の強度比(%)
*1	1300	0.01	45	$>10^{13}$	-220	5	0/72	1.5
*2	1300	0.01	36	$>10^{13}$	-150	75	0/72	1.0
*3	1350				未焼結			
*4	1300	0.25	120	$>10^{13}$	-1050	45	0/72	3.5
*5	1300	0.22	33	$>10^{13}$	18	50	0/72	1.0
*6	1250	0.40	31	$>10^{13}$	-10	10	0/72	0.5
*7	1350				未焼結			
*8	1250	0.60	31	6×10^{13}	98	20	0/72	2.0
*9	1250	0.02	31	4×10^{13}	21	65	0/72	2.0
*10	1350				未焼結			
*11	1250	0.47	31	5×10^{13}	78	40	0/72	3.0
*12	1300	0.01	97	$>10^{13}$	-1000	20	0/72	3.5
*13	1250	0.04	32	$>10^{13}$	13	250	1/72	3.0
*14	1250	0.05	32	$>10^{13}$	15	270	6/72	3.0
*15	1300	0.28	32	3×10^{13}	5	95	0/72	5.5
*16	1300	0.35	84	3×10^{12}	-940	70	0/72	6.5
*17	1300	0.49	32	3×10^{13}	18	35	0/72	6.0
*18	1350	0.87	31	3×10^{13}	47	45	0/72	6.0
*19	1350	0.53	32	3×10^{13}	53	80	0/72	6.0
*20	1300	0.43	32	3×10^{13}	5	85	0/72	6.5
21	1300	0.01	85	$>10^{13}$	-940	420	0/72	1.5
22	1300	0.10	55	$>10^{13}$	-350	450	0/72	2.0
23	1300	0.05	46	$>10^{13}$	13	425	0/72	1.0
24	1300	0.06	32	$>10^{13}$	-6	420	0/72	3.0
25	1300	0.01	79	$>10^{13}$	-670	450	0/72	2.0
26	1300	0.09	32	$>10^{13}$	16	440	0/72	1.0
27	1300	0.07	83	$>10^{13}$	-880	410	0/72	4.5
28	1300	0.01	31	$>10^{13}$	10	410	0/72	1.5
29	1350	0.03	33	$>10^{13}$	50	440	0/72	2.0
30	1300	0.02	96	$>10^{13}$	-1000	420	0/72	2.5

【0032】

【表6】

試料 番号	焼成 温度 (℃)	誘電 損失 (%)	比誘電率	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	TC (ppm/℃)	高温負荷 平均寿命 (h r)	耐湿負荷試験 における 不良数 (個)	異相の 強度比 (%)
31	1300	0.01	57	$>10^{13}$	-490	440	0/72	1.0
32	1300	0.01	32	$>10^{13}$	4	>500	0/72	0.5
33	1300	0.02	33	$>10^{13}$	-5	480	0/72	1.0
34	1300	0.03	32	$>10^{13}$	-2	>500	0/72	1.0
35	1300	0.03	30	$>10^{13}$	28	405	0/72	2.5
36	1350	0.08	31	$>10^{13}$	47	420	0/72	3.0
37	1350	0.08	32	$>10^{13}$	53	420	0/72	4.0
38	1350	0.01	32	$>10^{13}$	5	>500	0/72	4.0
39	1300	0.01	32	$>10^{13}$	2	>500	0/72	1.0
40	1350	0.01	28	$>10^{13}$	-5	>500	0/72	1.0
41	1350	0.07	31	$>10^{13}$	23	>500	0/72	4.0
42	1350	0.09	32	$>10^{13}$	28	460	0/72	3.0
43	1350	0.02	32	$>10^{13}$	5	490	0/72	0.5
44	1300	0.01	32	$>10^{13}$	5	440	0/72	0.5
45	1300	0.01	32	$>10^{13}$	5	420	0/72	0.5
46	1300	0.01	85	$>10^{13}$	-940	460	0/72	0.5
47	1350	0.02	83	$>10^{13}$	-820	440	0/72	1.5
48	1350	0.02	83	$>10^{13}$	-950	480	0/72	1.5
49	1300	0.06	84	$>10^{13}$	-790	460	0/72	2.0
50	1350	0.01	83	$>10^{13}$	-860	460	0/72	3.0
51	1300	0.09	33	$>10^{13}$	-2	325	0/72	1.0
52	1350	0.08	29	$>10^{13}$	5	310	0/72	4.5
53	1350	0.07	31	$>10^{13}$	48	340	0/72	4.5
54	1350	0.04	32	$>10^{13}$	2	360	0/72	1.0
55	1350	0.02	30	$>10^{13}$	-21	380	0/72	4.5
56	1350	0.03	31	$>10^{13}$	-10	360	0/72	3.0

【0033】得られたセラミック焼結体の両端面にAg（銀）ペーストを塗布して空気中で800℃の温度で焼き付けし、内部電極と電気的に接続した外部電極を形成した。

【0034】このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅1.6mm、長さ3.2mm、厚さ1.2mmであり、誘電体セラミック層の厚みは10μmであった。また、有効誘電体セラミック層の総数は50層であった。

【0035】次に、これらの積層セラミックコンデンサ

$$TC = [(C_{125} - C_{25}) / C_{25}] \times [1 / (125 - 25)] \times 10^6 \text{ [ppm/℃]} \cdots \text{式 (1)}$$

また、高温負荷寿命試験として、各試料を36個ずつ、温度150℃にて200Vの直流電圧を印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、この試験では、各試料の絶縁抵抗値が $10^6 \Omega$ 以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命を求めた。

【0036】また、耐湿負荷試験として、各試料を72個ずつ、温度121℃、2気圧（相対湿度100%）にて、100Vの直流電圧を印加してその絶縁抵抗の経時変化を測定した。そして、この試験により、200時間経過するまでに絶縁抵抗値が $10^6 \Omega$ 以下になった試料を不良とした。

【0037】また、これらのセラミック焼結体試料を乳鉢で粉砕し、CuK α 線を用いた粉末X線回折分析を行った。最大ピークの強度比は、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現われるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、異相（但し、異相とは、前記ペロブスカイト型結

の電気特性を測定した。静電容量及び誘電損失は、周波数1MHz、温度25℃にて測定し、静電容量から比誘電率を算出した。その後、温度25℃にて50Vの直流電圧を2分間印加して絶縁抵抗を測定し、比抵抗を算出した。さらに、周波数1MHzにて温度25℃と125℃における静電容量を測定し、その変化率（TC）を下記の式（1）を用いて算出した。なお、式中、 C_{125} は125℃における静電容量（pF）、 C_{25} は25℃における静電容量（pF）をそれぞれ表す。

晶相以外の成分からなる全ての結晶相をいう。）の最大ピークの強度の比として求めた。なお、セラミック焼結体の粉砕時に内部電極も一緒に粉砕すると、X線回折チャートに内部電極のピークが現われるが、これはセラミック中の異相ではないため、ピーク強度の比較の対象外とした。

【0038】以上の測定結果を表5、6に示す。

【0039】表5、6から明らかなように、本発明の非還元性誘電体セラミックは、比抵抗が $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高く、また、誘電損失が0.1%以下と小さい。そして、温度に対する静電容量変化率は -1000 ppm/℃ 以内で、組成を変えることにより任意の値をとることが可能である。また、150℃/200Vの高温負荷寿命試験における平均寿命が300時間以上と長く、121℃/2気圧/100Vの耐湿負荷試験における200時間経過後も不良が発生しない。

【0040】（実施例2）次に、複合酸化物を添加した積層セラミックコンデンサと、Li系ガラスを添加した積層セラミックコンデンサにおける粒径と絶縁破壊電圧のばらつきをみるため、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0041】すなわち、実施例1と同じ素原料を用い、これら原料粉末を $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ の式にお

いて、a、b、c、w、x、y、zが表7の値となるように、また、kの値が表8の値となるように秤量して、仮焼前の主成分原料を得た。なお、表8の試料番号は表7の試料番号と対応しており、表中、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0042】

【表7】

試料 番号	主成分組成 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$									複合酸化物組成 $\alpha(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2-\beta(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O-\gamma CaO$					
	a	b	c	w	x	y	z	m		α	β	γ	μ	ν	ξ
61	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		86.4	64.5	9.1	0.02	0.10	0.20
*62	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		Li系ガラス					

【0043】

【表8】

試料 番号	主成分組成 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$		
	k	粉碎後仮焼前の平均粒径(μm)	仮焼温度($^{\circ}C$)
61	0.99	0.3	1300
*62	0.99	0.3	1300

【0044】その後、上記の仮焼前の主成分原料をボールミルで湿式混合、微粉碎した後、乾燥させた。このときの主成分原料粉末の平均粒径を表8に示す。

【0045】次に、この仮焼前の主成分原料を、空気中にて表8に示す温度で2時間保持して仮焼し、仮焼済みの主成分原料を得た。

【0046】この仮焼済みの主成分原料に対し、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ を $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ の式において、mが表7の値になるように秤量して添加した。さらに、試料番号61には表7に示す複合酸化物を所定量添加して混合し、比較例となる試料番号62には、上記複合酸化物の代わりにLi系ガラスを所定量添加して混合した。

【0047】なお、表7に示す複合酸化物は、あらかじめ、実施例1と同じ素原料により、 $\alpha(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2-\beta(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O-\gamma CaO$ （但し、 α 、 β 、 γ はモル%）の式において、 α 、 β 、 γ 、 μ 、 ν 及び ξ が表7に示す値となるように、秤量、

混合、仮焼し、その後、この複合酸化物の平均粒径が実施例1と同じになるように粉碎して得たものである。

【0048】次に、この原料粉末を用い、実施例1と同様にセラミックスラリーを調製し、このセラミックスラリーから厚み12 μm の矩形のセラミックグリーンシートを得た。その後、このセラミックグリーンシート上に実施例1と同じNiを主体とする導電ペーストを印刷し、積層セラミックコンデンサの内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。そして、これらのセラミックグリーンシートを、実施例1と同様に積層し、セラミックグリーンシート積層体を得た。続いて、この積層体を、実施例1と同様にバインダを燃焼させた後、還元性雰囲気中において表9に示す温度で焼成し、セラミック焼結体を得た。なお、表9の試料番号は表7の試料番号と対応しており、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0049】

【表9】

試料 番号	個数 (個)	焼成温度 ($^{\circ}C$)	添加した複合酸化物 またはガラス	SEM粒径 (μm)	絶縁破壊電圧(V) [上: 平均/下: 標準偏差]
61	30	1300	Si-Mn-Ca系複合酸化物	1.0~3.0	1520 52
*62	30	1300	Li系ガラス	1.0~10.0	1460 146

【0050】得られたセラミック焼結体の両端面に、実施例1と同様に外部電極を形成した。

【0051】このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形状は、幅1.6mm、長さ0.8mm、厚さ0.7mmであり、誘電体セラミック層の厚みは10

μm 、また、有効誘電体セラミック層の総数は30層であった。

【0052】次に、これらの積層セラミックコンデンサの試料各30個に対し、SEM（走査型電子顕微鏡）によりその粒径を測定し、また、絶縁破壊電圧を測定して

その標準偏差を求めた。

【0053】以上の測定結果を表9に示す。

【0054】表9から明らかなように、本発明の複合酸化物を含有する非還元性誘電体セラミックは、焼成後の粒径及び絶縁破壊電圧のばらつきが小さい。

【0055】なお、本実施例では、 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{T}_{\mu}\text{Zr}_{\nu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_{\xi})\text{O}-\gamma\text{XO}$ の式で表される複合酸化物について、XOにCaOを用いたが、本発明はこれに限るものではなく、BaO、SrOまたはMgOを用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。

【0056】また、本実施例では、卑金属を主成分とする内部電極材料にNiを用いたが、この他にNi合金、CuまたはCu合金のいずれかを用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。

【0057】ここで、本発明の非還元性誘電体セラミックの主成分組成と添加複合酸化物組成を範囲限定した理由を説明する。

【0058】組成式を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ と表わしたとき、 a 、 b 、 c 、 m 、 w 、 x 、 y 、 z の各値が、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 、 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ の範囲内に含まれる主成分(100モル)において、表1、5の試料番号1、2のように、 a 、 b の値が0.5以上になると、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号3のように、 c の値が0.05以上になると、焼結性が極端に悪くなる。さらに、試料番号5のように、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ の範囲であっても、 $a+b+c$ が0.5以上になると、誘電損失が大きくなり、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号4のように、 w の値が0.6以上になると、誘電損失と静電容量の温度変化率(TC)が大きくなり、かつ、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号8のように、 x の値が0.05以上になると、誘電損失が大きくなり、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号9のように、 y の値が0.05以上になると、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号10のように、 z の値が0.3以上になると、焼結性が極端に悪化する。試料番号11のように、 $x+y$ の値が0.05を超えると、誘電損失が大きくなり、かつ、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号12のように、 $w+x+y+z$ の値が0.6以上になると、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。

【0059】したがって、Sr量 a 、Ba量 b 、Mg量 c は、それぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 0

$\leq c < 0.05$ の範囲にあって、しかも、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ であることが好ましく、かつ、Ti量 w 、Mn量 x 、Ni量 y 及びHf量 z は、それぞれ、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 、 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ の範囲にあることが好ましい。

【0060】また、表1、5の試料番号6のように、 m の値が0.98未満になると、誘電損失が大きくなり、かつ、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。一方、試料番号7のように、 m の値が1.03以上になると、焼結性が極端に悪くなる。したがって、 m の値は、 $0.98 \leq m < 1.03$ の範囲にあることが好ましい。

【0061】添加複合酸化物がLiやBの揮発成分を含有するガラスの場合には、焼成時に炉内温度やガス雰囲気によらつきが出るため、試料によって揮発成分の揮発量や揮発時期が異なってくる。このため、粒子によっては、異常粒成長を起こしたり、逆に成長しなかったりして粒径のばらつきが大きくなる。よって、非還元性誘電体セラミックの主成分が上記の組成範囲内であっても、添加複合酸化物がLi系ガラスやLi-B系ガラスである場合、表1、5の試料番号13、14のように、耐湿負荷試験における不良数が増え、また、表7、9の試料番号62のように、絶縁破壊電圧のばらつきが大きくなって信頼性が低下する。

【0062】したがって、添加複合酸化物はLi系やLi-B系ガラスではなく、 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2-\text{MO}-\text{XO}$ (但し、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MOはMnOまたはNiOの中から選ばれる少なくとも1種、また、XOはBaO、SrO、CaO及びMgOの中から選ばれる少なくとも1種)で表わされる複合酸化物であることが好ましい。

【0063】さらに、表5の試料番号15~20のように、CuK α 線による焼結体のX線回折において、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現われるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対し、異相(但し、異相とは、前記ペロブスカイト型結晶相以外の成分からなる全ての結晶相をいう。)の最大ピークの強度が5%を超えると、誘電損失が大きくなり、高温負荷寿命試験において平均寿命も短くなるため好ましくない。したがって、ペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する異相の最大ピークの強度は5%以下であることが好ましい。

【0064】このピーク強度比については、表1、3、5の試料番号15~20からわかるように、主成分の組成範囲と複合酸化物の種類を満足していても、さらに、①主成分原料の仮焼前のA/Bサイト比が0.97~1.01であること、②主成分原料の粉碎後仮焼前の平均粒径が0.5 μm 以下であること、③主成分原料の仮焼温度が1000~1300℃であること、の三つの条件を満足していないと、ペロブスカイト型結晶相の最大

ピークの強度に対する異相の最大ピークの強度が5%を超えてしまう。

【0065】図1に本発明である試料番号34（ペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する異相の最大ピークの強度が1.0%）、また、図2に本発明の範囲外である試料番号20（同、6.5%）のX線回折チャートをそれぞれ示す。なお、図中、ピークに*印を付したものはペロブスカイト型結晶相のピークであり、その他は異相のピークである。

【0066】また、上記複合酸化物を α ($\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_{\mu}\text{Zr}_{\nu}\text{O}_2$)- β ($\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_{\xi}\text{O}$)- γ XO （但し、 α 、 β 、 γ はモル%、また、 XO は BaO 、 SrO 、 CaO 及び MgO の中から選ばれる少なくとも1種）で表わしたとき、 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.5$ 、 $0 \leq \xi \leq 1.0$ 、 $0 \leq \mu + \nu \leq 0.7$ を満足し、かつ、それぞれの成分を頂点とする、図3に示す三元組成図のA ($\alpha=25.0$ 、 $\beta=75.0$ 、 $\gamma=0$)、B ($\alpha=100.0$ 、 $\beta=0$ 、 $\gamma=0$)、C ($\alpha=20.0$ 、 $\beta=0$ 、 $\gamma=80.0$)、D ($\alpha=5.0$ 、 $\beta=15.0$ 、 $\gamma=80.0$)で示される各点を結ぶ直線で囲まれた領域（但し、点B、Cを結ぶ直線を除く各線上を

含む。）にある場合は、表1、2、5、6の試料番号21～50のように、高温負荷寿命試験における平均寿命が400時間以上と特に長いのでより好ましい。

【0067】（実施例3）実施例1と同じ主成分組成を有し、添加する複合酸化物組成が異なる非還元性誘電体セラミックを作製した。

【0068】始めに、主成分及び複合酸化物の素原料として、純度99%以上の CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 NiO 、 HfO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 を準備した。

【0069】次に、これらの原料粉末を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_k(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ の式において、 a 、 b 、 c 、 w 、 x 、 y 、 z が表10、11の値となるように、また、 k の値が表12、13の値となるように秤量して、仮焼前の主成分原料を得た。なお、表12、表13の試料番号は表10、11の試料番号と対応しており、表中、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0070】

【表10】

試料 番号	主成分組成 ($\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c$)($\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z$) O_3									複合酸化物組成 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_{\mu}\text{O}_2)-\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Sr}_{\xi}\text{O})-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$				
	a	b	c	w	x	y	z	m		α	β	γ	μ	ν
*101	0.50	0	0	0.20	0.02	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*102	0.01	0.50	0	0.05	0.02	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*103	0.01	0	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	1.02		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*104	0.37	0.10	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*105	0.01	0	0	0.60	0.02	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*106	0.01	0	0	0.01	0.05	0	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*107	0.01	0	0	0.01	0	0.05	0.02	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*108	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.30	1.02		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*109	0.01	0	0	0.01	0.04	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*110	0.01	0	0	0.55	0.02	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*111	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.97		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*112	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	1.03		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*113	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		Li系ガラス				
*114	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		Li-B系ガラス				
*115	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*116	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		0	60.0	40.0	—	0.10
*117	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		60.0	0	40.0	0.20	—
*118	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		25.0	75.0	0	0.20	0.10
*119	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	1.01		79.0	19.0	3.0	0.20	0.10
*120	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.01	1.01		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
121	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
122	0	0	0	0.33	0.01	0.02	0.01	0.99		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*123	0	0	0	0.33	0.01	0.02	0.01	0.99		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
124	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.01	0.99		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
125	0.25	0	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.01		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*126	0.25	0	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.01		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
127	0	0.25	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*128	0	0.25	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
129	0.31	0	0	0.03	0.01	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10
*130	0.31	0	0	0.03	0.01	0.02	0.01	1.00		51.6	36.3	12.1	0.20	0.10

【0071】

【表11】

試料 番号	主成分組成 (Ca, Sr, Ba, Mg), (Zr, Ti, Mn, Ni, Hf), O ₂								複合酸化物組成 $\alpha(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 - \beta(\text{Mn}, \text{Sr})\text{O} - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$				
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν
131	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	32.8	58.4	8.8	0.20	0.10
*132	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	32.8	58.4	8.8	0.20	0.10
133	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	43.8	48.0	8.7	0.20	0.10
134	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	44.1	29.4	26.5	0.20	0.10
135	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	64.0	18.9	17.1	0.20	0.10
136	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	81.0	10.0	9.0	0.20	0.10
137	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	80.0	10.0	10.0	0.20	0.10
138	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	80.0	1.0	19.0	0.20	0.10
139	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	80.0	19.0	1.0	0.20	0.10
140	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	9.5	50.0	40.5	0.20	0.10
141	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	10.0	50.0	40.0	0.20	0.10
142	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	10.0	89.5	0.5	0.20	0.10
143	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	10.0	20.0	70.0	0.20	0.10
144	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	19.0	10.0	71.0	0.20	0.10
145	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	20.0	10.0	70.0	0.20	0.10
146	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	29.5	0.5	70.0	0.20	0.10
147	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	68.1	24.0	7.9	0.60	0.10
148	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	35.5	56.2	8.3	0.20	0.60

【0072】

【表12】

試料 番号	主成分組成 (Ca, Sr, Ba, Mg), (Zr, Ti, Mn, Ni, Hf), O ₂		
	k	粉砕後仮焼前の平均粒径(μm)	仮焼温度($^{\circ}\text{C}$)
*101	1.00	0.4	1200
*102	1.00	0.3	1200
*103	1.00	0.4	1200
*104	1.00	0.4	1200
*105	0.97	0.5	1200
*106	1.00	0.4	1200
*107	1.00	0.4	1200
*108	1.00	0.4	1300
*109	1.00	0.4	1200
*110	1.00	0.4	1200
*111	0.97	0.3	1200
*112	0.97	0.4	1200
*113	1.00	0.6	1300
*114	1.00	0.5	1300
*115	1.00	0.4	1300
*116	1.00	0.4	1300
*117	1.00	0.3	1300
*118	1.00	0.4	1300
*119	0.96	0.5	1100
*120	1.01	0.7	950
121	1.00	0.3	1300
122	0.99	0.3	1200
*123	0.99	0.6	1050
124	0.99	0.3	1200
125	1.00	0.3	1200
*126	0.96	0.6	1000
127	1.00	0.3	1200
*128	0.95	1.0	950
129	1.00	0.3	1200
*130	0.99	0.5	950

【0073】

【表13】

試料 番号	主成分組成		
	$(\text{Ca}_{1-k}\text{Sr}_k\text{Ba}_k\text{Mg}_k)(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$		
	k	粉砕後仮焼前の平均粒径(μm)	仮焼温度($^{\circ}\text{C}$)
131	1.00	0.4	1300
*132	1.00	0.6	950
133	1.00	0.8	1300
134	1.00	0.4	1250
135	1.00	0.4	1200
136	1.00	0.5	1100
137	1.00	0.5	1150
138	0.97	0.4	1200
139	1.00	0.3	1300
140	1.00	0.8	1300
141	1.00	0.3	1300
142	1.00	0.4	1300
143	1.00	0.5	1100
144	1.00	0.5	1150
145	1.00	0.5	1150
146	1.00	0.3	1200
147	1.00	0.4	1250
148	0.97	0.3	1200

【0074】その後、上記の仮焼前の主成分原料を実施例1と同様にして湿式混合、微粉砕した後、乾燥させた。このときの主成分原料粉末の平均粒径を表12、13に示す。

【0075】次に、この仮焼前の主成分原料を、空気中にて表12、13に示す温度で2時間保持して仮焼し、仮焼済みの主成分原料を得た。

【0076】この仮焼済みの主成分原料に対し、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ の式において、mが表10、11の値になるように秤量し、さらに、表10、11に示す複合酸化物を所定量添加して混合した。但し、比較例として、上記複合酸化物の代わりに、試料番号113にはLi系ガラスを、試料番号114にはLi-B系ガラスを所定量添加して混合し、また、試料番号115には、Si酸化物とMn酸化物とAl酸化物について、これらをあらかじめ仮焼せずに別々に所定量添加して混合した。

【0077】なお、表10、11に示す複合酸化物は、あらかじめ、 SiO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 SrCO_3 及び Al_2O_3 を、 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_{\mu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_{\nu})\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ （但し、 α 、 β 、 γ はモル

%）の式において、 α 、 β 、 γ 、 μ 及び ν が表10、11に示す値となるように、秤量、混合、仮焼し、その後、この複合酸化物の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下になるように粉砕して得たものである。

【0078】次に、実施例1と同様にして、この原料粉末を湿式混合してセラミックスラリーを調製し、さらにシート成形した後、カットして実施例1と同じ厚み、形状のセラミックグリーンシートを得た。

【0079】その後、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上にNiを主体とする導電ペーストを印刷し、積層セラミックコンデンサの内部電極を構成するための導電ペースト層を形成し、これを複数枚積層してセラミックグリーンシート積層体を得た。

【0080】この積層体を、実施例1と同様にして、バインダを燃焼させた後、還元性雰囲気中において表14、15に示す温度で焼成し、セラミック焼結体を得た。なお、表14、15の試料番号は表10、11の試料番号と対応しており、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0081】

【表14】

試料 番号	焼成 温度 (℃)	誘電 損失 (%)	比誘電率	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	TC (ppm/℃)	高温負荷 平均寿命 (hr)	耐湿負荷試験 における 不良数(個)	異相の 強度比 (%)
*101	1200	0.01	62	$>10^{13}$	-420	75	0/72	2.0
*102	1250	0.01	26	$>10^{13}$	-150	90	0/72	1.0
*103	1350	未焼結						
*104	1250	0.22	34	$>10^{13}$	37	50	0/72	1.5
*105	1200	0.08	110	$>10^{13}$	-1100	45	0/72	3.5
*106	1250	0.45	30	6×10^{13}	90	35	0/72	1.5
*107	1250	0.02	30	4×10^{13}	18	85	0/72	1.5
*108	1350	未焼結						
*109	1250	0.38	30	6×10^{13}	72	60	0/72	2.5
*110	1200	0.03	94	$>10^{13}$	-980	50	0/72	3.0
*111	1250	0.40	30	$>10^{13}$	-8	35	0/72	0.5
*112	1350	未焼結						
*113	1250	0.04	32	$>10^{13}$	13	250	1/72	3.0
*114	1250	0.05	32	$>10^{13}$	15	270	6/72	3.0
*115	1350	0.02	32	$>10^{13}$	-5	300	1/72	1.5
*116	1350	未焼結						
*117	1350	0.05	29	$>10^{13}$	-7	320	2/72	2.5
*118	1300	0.01	32	$>10^{13}$	5	380	1/72	1.5
*119	1350	0.47	32	$>10^{13}$	-5	80	0/72	5.5
*120	1200	0.53	81	$>10^{13}$	-960	85	0/72	6.5
*121	1250	0.01	30	$>10^{13}$	-10	>500	0/72	0.5
*122	1250	0.01	70	$>10^{13}$	-740	480	0/72	0.5
*123	1250	0.17	68	$>10^{13}$	-780	100	0/72	6.0
*124	1250	0.01	81	$>10^{13}$	-940	470	0/72	0.5
*125	1250	0.01	72	$>10^{13}$	-720	420	0/72	0.5
*126	1250	0.13	69	$>10^{13}$	-760	75	0/72	6.5
*127	1250	0.01	63	$>10^{13}$	-440	430	0/72	0.5
*128	1250	0.25	60	$>10^{13}$	-460	90	0/72	8.5
*129	1250	0.01	35	$>10^{13}$	-20	440	0/72	0.5
*130	1250	0.15	33	$>10^{13}$	-5	120	0/72	6.0

【0082】

【表15】

試料 番号	焼成 温度 (℃)	誘電 損失 (%)	比誘電率	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	TC (ppm/℃)	高温負荷 平均寿命 (hr)	耐湿負荷試験 における 不良数(個)	異相の 強度比 (%)
131	1250	0.01	31	$>10^{13}$	3	480	0/72	1.0
*132	1250	0.12	29	$>10^{13}$	16	160	0/72	5.5
133	1250	0.01	31	$>10^{13}$	-2	>500	0/72	0.5
134	1250	0.01	29	$>10^{13}$	-12	440	0/72	2.0
135	1250	0.01	30	$>10^{13}$	-15	440	0/72	3.0
136	1300	0.04	31	$>10^{13}$	8	280	0/72	4.0
137	1300	0.03	31	$>10^{13}$	6	420	0/72	3.5
138	1350	0.06	30	$>10^{13}$	9	400	0/72	4.5
139	1300	0.01	31	$>10^{13}$	-5	430	0/72	1.5
140	1250	0.07	29	$>10^{13}$	12	260	0/72	2.5
141	1200	0.07	29	$>10^{13}$	11	440	0/72	2.5
142	1250	0.09	31	$>10^{13}$	17	400	0/72	3.0
143	1250	0.01	28	$>10^{13}$	6	480	0/72	4.0
144	1250	0.03	28	$>10^{13}$	-2	290	0/72	3.5
145	1250	0.02	28	$>10^{13}$	-4	420	0/72	8.5
146	1250	0.05	28	$>10^{13}$	-11	400	0/72	3.5
147	1200	0.01	34	$>10^{13}$	-21	320	0/72	1.0
148	1250	0.02	31	$>10^{13}$	-10	380	0/72	1.0

【0083】得られたセラミック焼結体に対し、実施例1と同様にして、内部電極と電気的に接続した外部電極を形成した。

【0084】次に、硫酸Ni、塩化Ni及びホウ酸からなるNiメッキ液を用意し、バレルメッキ法にて外部電極表面にNiメッキ層を形成した。

【0085】さらに、このNiメッキ層上に、カルボン酸系Snメッキ液を用いてバレルメッキ法にてSnメッキ層を形成した。

【0086】このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅1.6mm、長さ3.2mm、厚さ1.2mmであり、誘電体セラミック層の厚みは10

μm 、また、有効誘電体セラミック層の総数は50層であった。

【0087】次に、これらの積層セラミックコンデンサの電気特性を、実施例1と同じ条件で測定した。すなわち、静電容量及び誘電損失を測定し、静電容量から比誘電率を算出し、その後、絶縁抵抗を測定して比抵抗を算出した。さらに、実施例1と同様にして静電容量を測定し、その変化率(TC)を算出した。

【0088】また、高温負荷寿命試験を実施例1と同様に行い、各試料を36個づつ、絶縁抵抗の経時変化を測定し、実施例1と同じ基準で各試料の寿命時間を決定し、その平均寿命を求めた。

【0089】また、耐湿負荷試験を実施例1と同様に行い、絶縁抵抗の経時変化を測定し、実施例1と同じ基準により、該当する試料を不良とした。

【0090】また、これらのセラミック焼結体試料に対し、実施例1と同様にして、CuK α 線を用いた粉末X線回折分析を行い、最大ピークの強度比を求めた。

【0091】以上の測定結果を表14、15に示す。

【0092】表14、15から明らかなように、本発明の非還元性誘電体セラミックは、比抵抗が $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高く、また、誘電損失が0.1%以下と小さ

い。そして、温度に対する静電容量変化率は $-1000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内で、組成を変えることにより任意の値をとることが可能である。また、 $150^\circ\text{C}/200\text{V}$ の高温負荷寿命試験における平均寿命が200時間以上と長く、 $121^\circ\text{C}/2 \text{ 気圧}/100\text{V}$ の耐湿負荷試験における200時間経過後も不良が発生しない。

【0093】(実施例4)次に、複合酸化物を添加した積層セラミックコンデンサと、Li系ガラスを添加した積層セラミックコンデンサにおける粒径と絶縁破壊電圧のばらつきをみるため、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0094】すなわち、実施例1と同じ素原料を用い、これら原料粉末を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)\text{k}(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ の式において、a、b、c、w、x、y、zが表16の値となるように、また、kの値が表17の値となるように秤量して、仮焼前の主成分原料を得た。なお、表17の試料番号は表16の試料番号と対応しており、表中、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0095】

【表16】

試料番号	主成分組成 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$									複合酸化物組成 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_\mu)\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_\nu)\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$				
	a	b	c	w	x	y	z	m		α	β	γ	μ	ν
151	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		51.8	38.3	12.1	0.20	0.10
*152	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00		Li系ガラス				

【0096】

【表17】

試料番号	主成分組成 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$		
	k	粉砕後仮焼前の平均粒径(μm)	仮焼温度($^\circ\text{C}$)
151	0.99	0.3	1300
*152	0.99	0.3	1300

【0097】その後、上記の仮焼前の主成分原料をボールミルで湿式混合、微粉砕した後、乾燥させた。このときの主成分原料粉末の平均粒径を表17に示す。

【0098】次に、この仮焼前の主成分原料を、空気中に表17に示す温度で2時間保持して仮焼し、仮焼済みの主成分原料を得た。

【0099】この仮焼済みの主成分原料に対し、 CaCO_3 、 SrCO_3 を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)\text{m}(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ の式において、mが表16の値になるように秤量して添加した。さらに、試料番号151には表16に示す複合酸化物を所定量添加して混合し、比較例となる試料番号152には、上記複合酸化物の代わりにLi系ガラスを所定量添加して混合した。

【0100】なお、表16に示す複合酸化物は、あらかじめ、実施例3と同じ素原料により、 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_\mu\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_\nu)\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (但し、 α 、 β 、 γ はモル%)の式において、 α 、 β 、 γ 、 μ 及び ν が表16に示す値となるように、秤量、混合、仮焼し、その後、この複合酸化物の平均粒径が実施例3と同じになるように粉砕して得たものである。

【0101】次に、この原料粉末を用い、実施例3と同様にしてセラミックスラリーを調製し、このセラミックスラリーから厚み $12 \mu\text{m}$ の矩形のセラミックグリーンシートを得た。その後、このセラミックグリーンシート上に実施例3と同じNiを主体とする導電ペーストを印刷し、積層セラミックコンデンサの内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。そして、これらのセラミックグリーンシートを、実施例3と同様にして積層し、セラミックグリーンシート積層体を得た。続いて、この積層体を、実施例3と同様にしてバインダを燃焼させた後、還元性雰囲気中において表18に示す温度で焼

成し、セラミック焼結体を得た。なお、表18の試料番号は表16の試料番号と対応しており、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0102】

【表18】

試料番号	個数(個)	焼成温度(℃)	添加した複合酸化物 またはガラス	SEM粒径(μm)	絶縁破壊電圧(V) [上:平均/下:標準偏差]
151	30	1230	Si-Mn-Al系複合酸化物	0.7~1.0	1776 73
*152	30	1300	Li系ガラス	1.0~10.0	1460 145

【0103】得られたセラミック焼結体の両端面に、実施例3と同様にして外部電極を形成した。そして、外部電極表面に、実施例3と同様にしてNiメッキ層を形成し、さらにその上にSnメッキ層を形成した。

【0104】このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形状は、幅1.6mm、長さ3.2mm、厚さ1.2mmであり、誘電体セラミック層の厚みは10μm、また、有効誘電体セラミック層の総数は80層であった。

【0105】次に、これらの積層セラミックコンデンサの試料各30個に対し、SEM（走査型電子顕微鏡）によりその粒径を測定し、また、絶縁破壊電圧を測定してその標準偏差を求めた。

【0106】以上の測定結果を表18に示す。

【0107】表18から明らかなように、本発明の複合酸化物を含有する非還元性誘電体セラミックは、焼成後の粒径及び絶縁破壊電圧のばらつきが小さい。

【0108】なお、本実施例では、 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_{\mu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{M}_{\nu})\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ の式で表される複合酸化物について、TにTiを用い、また、MにSrを用いたが、本発明はこれに限るものではなく、TにZrを用い、また、MにNi、Ba、CaまたはMgを用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。

【0109】また、本実施例では、卑金属を主成分とする内部電極材料にNiを用いたが、この他にNi合金、CuまたはCu合金のいずれかを用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。

【0110】ここで、本発明の非還元性誘電体セラミックの主成分組成と添加複合酸化物組成を範囲限定した理由を説明する。

【0111】組成式を $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ と表わしたとき、a、b、c、m、w、x、y、zの各値が、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 、 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ の範囲内に含まれる主成分（100モル）において、表10、14の試料番号101、102のように、a、bの値が0.5以上になると、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号103のよ

うに、cの値が0.05以上になると、焼結性が極端に悪くなる。さらに、試料番号104のように、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ の範囲であっても、 $a+b+c$ が0.5以上になると、誘電損失が大きくなり、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号105のように、wの値が0.6以上になると、静電容量の温度変化率(TC)が大きくなり、かつ、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号106のように、xの値が0.05以上になると、誘電損失が大きくなり、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号107のように、yの値が0.05以上になると、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号108のように、zの値が0.3以上になると、焼結性が極端に悪化する。試料番号109のように、 $x+y$ の値が0.05を超えると、誘電損失が大きくなり、かつ、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。試料番号110のように、 $w+x+y+z$ の値が0.6以上になると、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。

【0112】したがって、Sr量a、Ba量b、Mg量cは、それぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ の範囲にあって、しかも、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ であることが好ましく、かつ、Ti量w、Mn量x、Ni量y及びHf量zは、それぞれ、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 、 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ の範囲にあることが好ましい。

【0113】また、表10、14の試料番号111のように、mの値が0.98未満になると、誘電損失が大きくなり、かつ、高温負荷寿命試験における平均寿命が短くなる。一方、試料番号112のように、mの値が1.03以上になると、焼結性が極端に悪くなる。したがって、mの値は、 $0.98 \leq m < 1.03$ の範囲にあることが好ましい。

【0114】添加複合酸化物がLiやBの揮発成分を含有するガラスの場合には、焼成時に炉内温度やガス雰囲気によらずに誘電成分の揮発量や揮発時期が異なってくる。このため、粒子によっては、異常粒成長を起こしたり、逆に成長しなかったりして粒径のばらつきが大きくなる。よって、非還元性誘電体セラミックの主成分が上記の組成範囲内であっても、

添加複合酸化物がLi系ガラスやLi-B系ガラスである場合、表10、14の試料番号113、114のように、耐湿負荷試験における不良数が増え、また、表16、18の試料番号152のように、絶縁破壊電圧のばらつきが大きくなって信頼性が低下する。

【0115】また、表10、14の試料番号115のように、Si酸化物、Mn酸化物、Al酸化物をあらかじめ仮焼せずに別々に添加すると焼結性が悪化し、耐湿負荷試験における不良数が多くなる。さらに、試料番号116～118のように、複合酸化物の組成が、Si酸化物、Mn酸化物、Al酸化物のいずれかを欠くと、焼結性が悪化し、耐湿負荷試験における不良数が増える。

【0116】したがって、添加複合酸化物は、Li系やLi-B系ガラスではなく、また、仮焼せずに別々に添加する、Si酸化物、Mn酸化物、Al酸化物ではなく、上記(Si, T)O₂-(Mn, M)O-Al₂O₃（但し、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MはNi、Ba、Sr、Ca及びMgの中から選ばれる少なくとも1種）で表わされる複合酸化物であることが好ましい。

【0117】さらに、表14の試料番号119、120、123、126、128、130、及び表15の132のように、CuK α 線による焼結体のX線回折において、 $2\theta=25\sim35^\circ$ に現われるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対し、異相（但し、異相とは、前記ペロブスカイト型結晶相以外の成分からなる全ての結晶相をいう。）の最大ピークの強度が5%を超えると、誘電損失が大きくなり、高温負荷寿命試験において平均寿命も短くなるため好ましくない。したがって、ペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する異相の最大ピークの強度は5%以下であることが好ましい。

【0118】このピーク強度比については、表10、12、14の試料番号119、120、123、126、128、130、及び表11、13、15の試料番号132からわかるように、主成分の組成範囲と複合酸化物の種類を満足していても、さらに、①主成分原料の仮焼前のA/Bサイト比が0.97～1.01であること、②主成分原料の粉碎後仮焼前の平均粒径が0.5 μ m以下であること、③主成分原料の仮焼温度が1000～1300℃であること、の三つの条件を満足していないと、ペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する異相の最大ピークの強度が5%を超えてしまう。

【0119】図4に本発明である試料番号121（ペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する異相の最大ピークの強度が0.5%）、また、図5に本発明の範囲外である試料番号119（同、5.5%）のX線回折チャートを示す。なお、図中、ピークに*印を付したものはペロブスカイト型結晶相のピークであり、その他は異相のピークである。

【0120】また、上記複合酸化物を α (Si_{1- μ} T μ)O₂- β (Mn_{1- ν} M ν)O- γ Al₂O₃（但し、 α 、 β 、 γ はモル%、また、TはTiまたはZrの中から選ばれる少なくとも1種、MはNi、Ba、Sr、Ca及びMgの中から選ばれる少なくとも1種）で表わしたとき、 $0\leq\mu<0.5$ 、 $0\leq\nu<0.5$ を満足し、かつ、それぞれの成分を頂点とする、図6に示す三元組成図のA（ $\alpha=80.0$ 、 $\beta=20.0$ 、 $\gamma=0$ ）、B（ $\alpha=10.0$ 、 $\beta=90.0$ 、 $\gamma=0$ ）、C（ $\alpha=10.0$ 、 $\beta=20.0$ 、 $\gamma=70.0$ ）、D（ $\alpha=30.0$ 、 $\beta=0$ 、 $\gamma=70.0$ ）、E（ $\alpha=80.0$ 、 $\beta=0$ 、 $\gamma=20.0$ ）で示される各点を結ぶ直線で囲まれた領域（但し、点A、B、及び点D、Eを結ぶ直線を除く各線を含む。）にある場合は、表10、11、14、15の試料番号121、122、124、125、127、129、131、133～135、137～139、141～143、145、146のように、高温負荷寿命試験における平均寿命が400時間以上と特に長いのでより好ましい。

【0121】以上、本発明の実施の形態を実施例にもとづき説明したが、仮焼前の主成分原料を得るために原料を秤量するとき、(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_k(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O₃の式において、kの値は、 $0.97\leq k\leq 1.01$ とすることが好ましく、さらに $0.98\leq k\leq 1.00$ とすればより好ましい。すなわち、kの値が0.97未満では、過剰に原料の粒成長が進行するため、仮焼後の平均粒径が粗大化し、本焼成時に固相反応が進行し難く、主結晶相であるペロブスカイト型結晶相の合成度が低くなり、また、ペロブスカイト型結晶相以外の異相が生成し易くなる。一方、kの値が1.01を超えると、仮焼後原料において、主結晶相であるペロブスカイト型結晶相の合成が充分に進まない。

【0122】また、ボールミルによる湿式混合後の仮焼前主成分原料の平均粒径は、0.5 μ m以下まで微粉碎することが好ましく、さらに0.3 μ m以下とすればより好ましい。すなわち、平均粒径が0.5 μ mを超えると、仮焼時の固相反応が進行し難くなり、主結晶相であるペロブスカイト型結晶相の合成度が低くなり、また、ペロブスカイト型結晶相以外の異相が生成し易くなる。なお、平均粒径はその下限値について特に限定するものではない。

【0123】また、原料の仮焼温度は1000～1300℃であることが好ましい。すなわち、仮焼温度が1000℃未満では、固相反応が進行しにくく、主結晶相であるペロブスカイト相の合成度が低くなり、未反応物も残留するため、本焼成の際にペロブスカイト結晶相以外の異相が発生し易くなる。また、仮焼温度が1300℃を超えると、仮焼後の原料の平均粒径が必要以上に大きくなり、本焼成において固相反応が進行しにくく、主結

晶相であるペロブスカイト結晶相の合成度が低くなる。

【0124】なお、本実施例では、焼成後の誘電体セラミック層の厚みを $10\mu\text{m}$ としているが、小型で大容量の積層セラミックコンデンサを得るために、上記厚みをさらに薄層化して $5\mu\text{m}$ 以下とした場合にも、本発明の添加複合酸化物により、粒径のばらつきが抑制され、焼結性が向上するため、高温負荷寿命試験や耐湿負荷試験における信頼性に優れる等、本実施例と同様の効果を得ることができる。

【0125】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の非還元性誘電体セラミックによれば、比抵抗が $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上と大きく、誘電損失は 0.1% 以下と小さく、静電容量温度変化率を $-1000\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内にする事が可能である。また、高温負荷寿命試験及び耐湿負荷試験における信頼性に優れ、さらに、焼成時に揮発する成分を含有しないため、特性のばらつきが少ない。

【0126】また、積層セラミックコンデンサの内部電極材料に安価な卑金属を採用することができ、NiやNi合金を用いた場合はもちろん、さらに、高周波特性に優れたCuやCu合金を用いた場合でも、小型でかつ高性能な積層セラミックコンデンサを提供することができ

る。

【0127】したがって、本発明の非還元性誘電体セラミックは、温度補償用のコンデンサ材料やマイクロ波用の誘電体共振器材料として有用であり、かつ、薄層化により小型大容量が得られる積層セラミックコンデンサ材料としても有用であることから、その工業的利用価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の試料番号34のX線回折チャートである。

【図2】本発明の範囲外である試料番号20のX線回折チャートである。

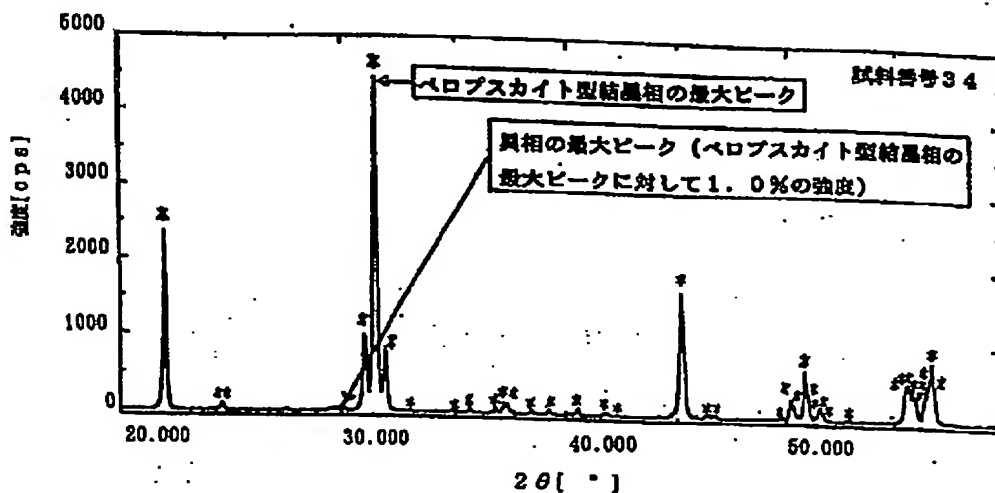
【図3】(Si, T)O₂-MO-XO系複合酸化物の組成範囲を示す{(Si_{1-μ-ν}Ti_μZr_ν)O₂, (Mn_{1-ξ}Ni_ξ)O, XO}の三元組成図である。

【図4】本発明の試料番号121のX線回折チャートである。

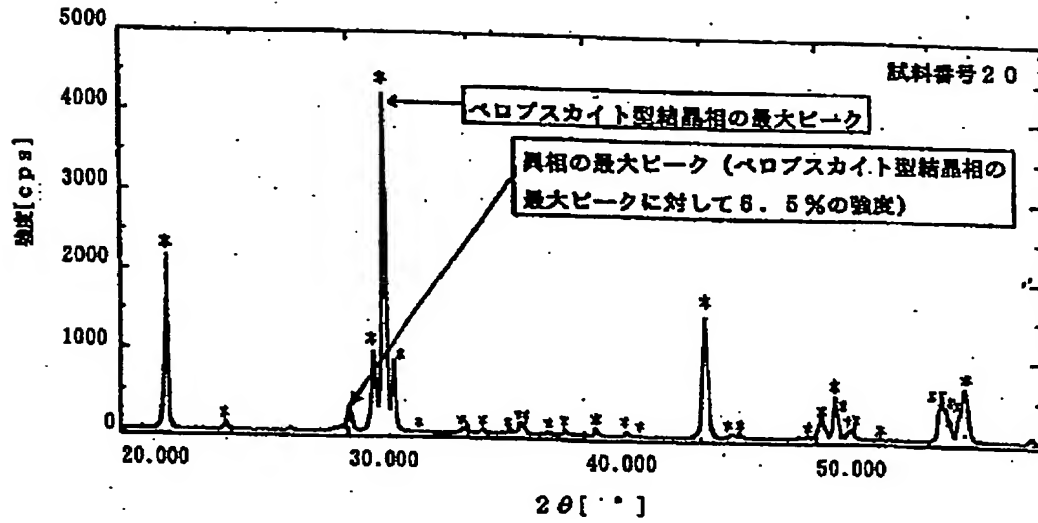
【図5】本発明の範囲外である試料番号119のX線回折チャートである。

【図6】(Si, T)O₂-(Mn, M)O-Al₂O₃系複合酸化物の組成範囲を示す{(Si_{1-μ}T_μ)O₂, (Mn_{1-ν}M_ν)O, Al₂O₃}の三元組成図である。

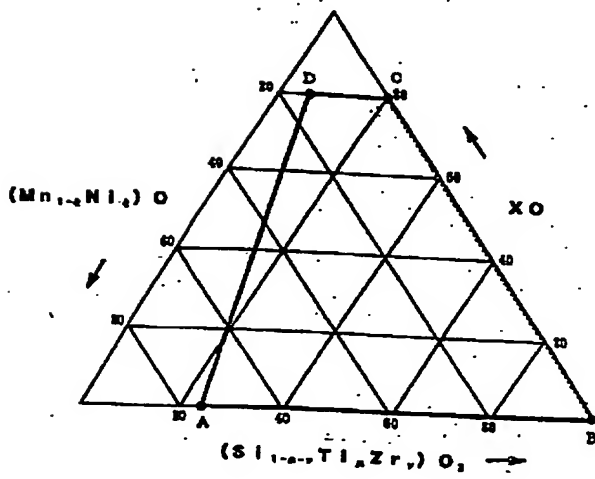
【図1】



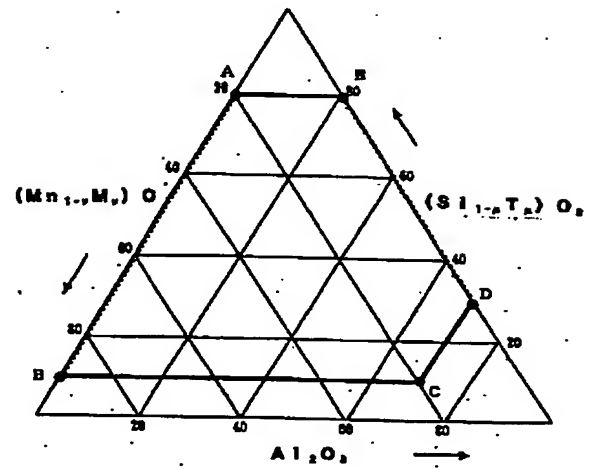
【図2】



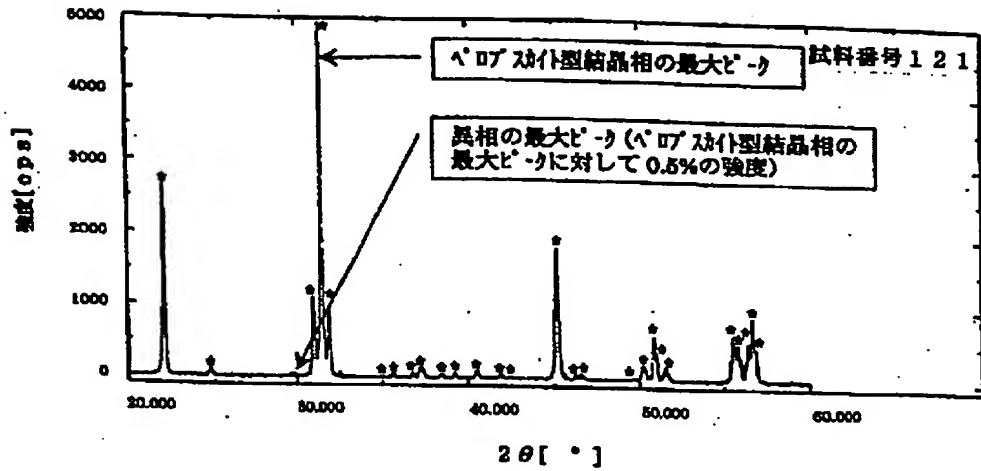
【図3】



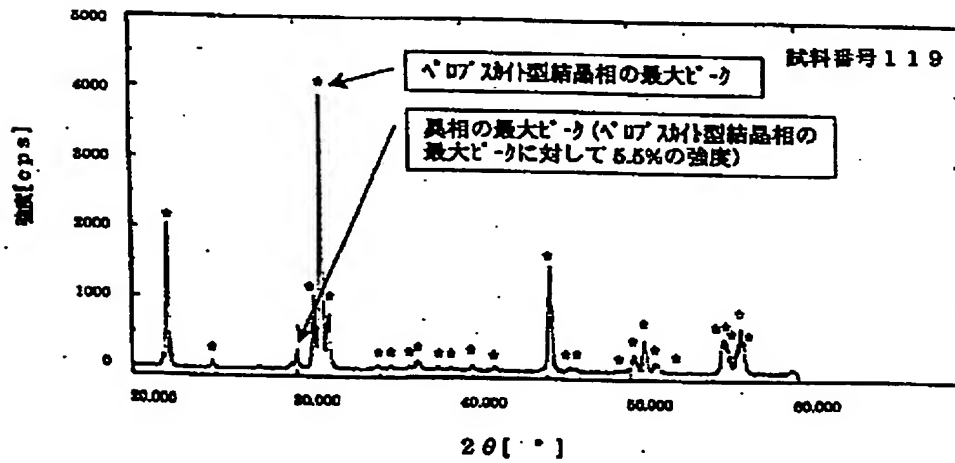
【図6】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA10
 AA11 AA12 AA19 AA23 AA29
 AA30 AA39 BA09 CA01
 5E001 AB03 AC09 AE00 AE01 AE02
 AE03 AE04 AF06 AH07 AJ03